

附件十三：

水质 铜的测定 分光光度法

方法1 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法

2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline spectrophotometric method

方法2 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

Sodium diethyldithiocarbamate spectrophotometric method

（征求意见稿）

编 制 说 明

沈阳市环境监测站

2008 年 3 月

编制说明

一、任务来源

2006年国家质检总局（国质检财函[2006]909号）和2007年国家质检总局（国质检财函[2007]971号）下达了《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法》（GB 7473-1987）和《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》（GB 7474-1987）国家环保标准制修订计划，项目统一编号分别为1175和1178，由沈阳市环境监测站承担。

二、国内外标准概况

铜是一种分布很广的微量元素，地壳中铜的平均丰度为55ppm。在自然界中，铜主要以硫化物矿和氧化物矿形式存在，分布很广。铜是生命所必需的微量元素，参与酶催化功能，也是人体血液、肝脏和脑组织等铜蛋白的组成部分，成人每日的需要量估计为20mg，但过量的铜对人和动、植物都有害。

铜的化合物以一价或二价状态存在。在天然水中，溶解的铜量随 pH 值的升高而降低。pH值6~8时，溶解度为50~500 $\mu\text{g/L}$ 。pH值小于7时，以碱式碳酸铜($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)的溶解度为最大；pH值大于7时，以氧化铜(CuO)的溶解度为最大，此时，溶解铜的形态以 Cu^{2+} ， CuOH^+ 为主；pH值升高至8时，则 $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 逐渐增多。水体中固体物质对铜的吸附，可使溶解铜减少，而某些络合配位体的存在，则可使溶解铜增多。世界各地天然水样品铜含量实测的结果是：淡水平均含铜3 $\mu\text{g/L}$ ，海水平均含铜0.25 $\mu\text{g/L}$ 。

在冶炼、金属加工、机器制造、有机合成及其他工业的废水中都含有铜，其中以金属加工、电镀工厂所排废水含铜量最高，每升废水含铜几十至几百毫克。这种废水排入水体，会影响水的质量。水中铜含量达0.01 mg/L时，对水体自净有明显的抑制作用；超过3.0mg/L，会产生异味；超过15mg/L，就无法饮用。若用含铜废水灌溉农田，铜在土壤和农作物中累积，会造成农作物特别是水稻和大麦生长不良，并会污染粮食籽粒。灌溉水中硫酸铜对水稻危害的临界浓度为0.6mg/L。铜对水生生物的毒性很大，有人认为铜对鱼类毒性浓度始于0.002mg/L，但一般认为水体含铜0.01 mg/L对鱼类是安全的。在一些小河中，曾发生铜污染引起水生生物的急性中毒事件；在海岸和港湾地区，曾发生铜污染引起牡蛎肉变绿的事件。

目前测定水样中铜的方法主要有：火焰原子吸收分光光度法，因其迅速、干扰少，适合分析废水和受污染的水。分析清洁水可选用萃取或离子交换浓缩火焰原子吸收分光光度法，也可选用石墨炉原子吸收分光光度法。但后一种方法基体干扰比较复杂，要注意干扰的检验和校正。没有原子吸收分光光度计的单位可选用二乙氨基二硫代甲酸钠萃取光度法、新亚铜灵萃取光度法、阳极溶出伏安法或示波极谱法。等离子发射光谱法是简便、快速、干扰少、准确度高的新方法，但仪器比较昂贵。

三、修订原则

本次标准的修订是在国家标准 GB/T 7473-87《水质 铜的测定 2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉分光光度法》和 GB/T 7474-87《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》基础上进行修订, 主要修改了 2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉分光光度法的介质, 起到了减少实验者受有机化学试剂影响的可能并根据此项目修改了有关内容, 减少有机化学试剂的使用也有利于环境保护的原则, 考虑到实际情况, 原标准中的萃取法也予以保留。修改了二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法的氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液配制方法。

四、修订要点

二乙氨基二硫代甲酸钠 (DDTC, 又称铜试剂) 萃取光度法 (下称标准法) 测定水中铜是环境监测常用的分析方法。该法在我国被定为测定水中铜的标准方法之一。但在实际工作中, 按标准法进行操作时测定结果的精密度和准确度都较差, 标准曲线的相关系数很难达到 ≥ 0.999 。我们参考文献, 经过研究和试验, 就标准法中有关缓冲溶液的配制进行了改进, 测定结果令人满意。

在光度法测量中, 新亚铜灵 (2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉) 是测定铜的高特效显色剂。目前较普遍使用的新亚铜灵萃取萃取光度法是我国测定水质铜的标准方法之一。但是该法的缺点是使用了氯仿和甲醇作萃取剂, 不但操作麻烦, 容易污染环境, 且引入误差因素多。

本标准修订过程试验了新亚铜灵光度法, 采用水相比色, 且使用了缓冲溶液来固定反应体系的 pH 值, 提高反应的稳定性及重现性。试验证明, 该方法的灵敏度虽然较萃取法略低, 但具有显色稳定、操作简便、不使用有机萃取剂、可以满足环境监测的需要等优点。考虑到实际情况, 原标准中的萃取法也予以保留。

方法1: 2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉分光光度法实验部分

在实验过程中, 经实验验证, 确定最大吸收波长在457nm处, 所有实验均测定457nm处的吸光度值。经对比实验, 确定当盐酸羟胺加入量大于1.5mL时, 吸光度值达到最大, 并基本不变。所以可以选取1.5mL作为盐酸羟胺的加入量。经对比实验, 当缓冲溶液pH值为5.7时, 吸光度值最大, 所以选用pH为5.7的缓冲溶液, 为加大缓冲容量, 本法采用加入量为3mL。经对比实验, 确定新亚铜灵加入量大于1.50 mL时, 吸光度值达到最大, 并基本不变。所以可以选取1.5mL作为新亚铜灵的加入量。选取5min为最佳的显色时间。

以不同浓度的铜标准溶液和实际水样, 分别用本法 and 标准法测定, 确定用本法和萃取法测定样品的结果没有显著性差异。

新亚铜灵光度法测定水体中铜, 操作简便快速, 避免使用有机溶剂萃取, 显色稳定, 干扰离子少, 精密度与准确度较好。测定结果与萃取法基本一致, 能够满足环境监测的需要。

方法2: 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法实验部分

在实验过程中，经实验验证，确定最大吸收波长在 440nm 处，所有实验均测定 440nm 处的吸光度值。当缓冲溶液的 pH 为 10.0 时，由于 EDTA 的与铜离子的作用，产生了较大的相对标准偏差（实验精密度水平较差），而且回收率值反应出体系存在较大的负误差；当 pH 为 9.0 时，标准偏差在 2.0%以内和回收率在 98.8-101.6%，都有了显著改善，因此反应 pH 值选取为 9.0。经对比实验，确定当显色剂的加入量为 5.00mL 时，吸光度值最大，且吸光度值在 1h 时间段内几乎没有变化，说明有色络合物的稳定性较好。

以不同浓度的铜标准溶液和实际水样，分别用本法和原子吸收方法（AAS）测定，结果用本法和原子吸收方法（AAS）测定样品的结果没有显著性差异。

改进法与标准法相比较，具有灵敏度较高、精密度与准确度较好等优点，解决了标准法测铜时由于 EDTA 的作用而使 DDTC 与铜反应不完全的缺点。能够满足环境监测的需要。

五、提交的主要文件

- 1、标准征求意见稿（文本）
- 2、编制说明
- 3、研究报告

水质 铜的测定 2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉分光光度法

研究报告

1. 前 言

铜是一种分布很广的微量元素，地壳中铜的平均丰度为55ppm。在自然界中，铜主要以硫化物矿和氧化物矿形式存在，分布很广。铜是生命所必需的微量元素，参与酶催化功能，也是人体血液、肝脏和脑组织等铜蛋白的组成部分，成人每日的需要量估计为20mg，但过量的铜对人和动、植物都有害。

铜的化合物以一价或二价状态存在。在天然水中，溶解的铜量随 pH 值的升高而降低。pH值6~8时，溶解度为50~500 $\mu\text{g/L}$ 。pH值小于7时，以碱式碳酸铜($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)的溶解度为最大；pH值大于7时，以氧化铜(CuO)的溶解度为最大，此时，溶解铜的形态以 Cu^{2+} ， CuOH^+ 为主；pH值升高至8时，则 $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 逐渐增多。水体中固体物质对铜的吸附，可使溶解铜减少，而某些络合配位体的存在，则可使溶解铜增多。世界各地天然水样品铜含量实测的结果是：淡水平均含铜3 $\mu\text{g/L}$ ，海水平均含铜0.25 $\mu\text{g/L}$ 。

在冶炼、金属加工、机器制造、有机合成及其他工业的废水中都含有铜，其中以金属加工、电镀工厂所排废水含铜量最高，每升废水含铜几十至几百毫克。这种废水排入水体，会影响水的质量。水中铜含量达0.01 mg/L时，对水体自净有明显的抑制作用；超过3.0mg/L，会产生异味；超过15mg/L，就无法饮用。若用含铜废水灌溉农田，铜在土壤和农作物中累积，会造成农作物特别是水稻和大麦生长不良，并会污染粮食籽粒。灌溉水中硫酸铜对水稻危害的临界浓度为0.6mg/L。铜对水生生物的毒性很大，有人认为铜对鱼类毒性浓度始于0.002mg/L，但一般认为水体含铜0.01 mg/L对鱼类是安全的。在一些小河中，曾发生铜污染引起水生生物的急性中毒事件；在海岸和港湾地区，曾发生铜污染引起牡蛎肉变绿的事件。

目前测定水样中铜的方法主要有：火焰原子吸收分光光度法，因其迅速、干扰少，适合分析废水和受污染的水。分析清洁水可选用萃取或离子交换浓缩火焰原子吸收分光光度法，也可选用石墨炉原子吸收分光光度法。但后一种方法基体干扰比较复杂，要注意干扰的检验和校正。没有原子吸收分光光度计的单位可选用二乙氨基二硫代甲酸钠萃取光度法、新亚铜灵萃取光度法、阳极溶出伏安法或示波极谱法。等离子发射光谱法是简便、快速、干扰少、准确度高的新方法，但仪器比较昂贵。

在光度法测量中，新亚铜灵(2,9-二甲基-1,10-菲啰琳)是测定铜的高特效显色剂。目前较普遍使用的新亚铜灵萃取光度法是我国测定水质铜的标准方法之一。但是该法的缺点是使用了氯仿和甲醇作萃取剂，不但操作麻烦，容易污染环境，且引入误差因素多。

为此，本专题试验了新亚铜灵光度法，采用水相比色，且使用了缓冲溶液来固定反应体系的pH值，提高反应的稳定性及重现性。试验证明，该方法的灵敏度虽然较萃取法略低，但具有显色稳定、操作简便、不使用有机萃取剂、可以满足环境监测的需要等优点。

2. 实验部分

2.1 方法原理

新亚铜灵的化学名称为2,9-二甲基-1,10-菲啰琳，其结构式见图1：

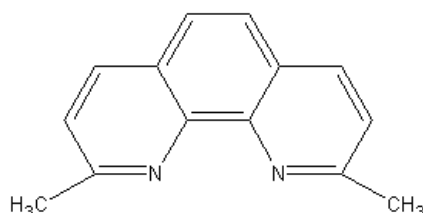


图1 2,9-二甲基-1,10-菲啰琳

将水样中的二价铜离子用盐酸羟胺还原为亚铜离子，在中性或微酸性介质中，亚铜离子与新亚铜灵反应，生成摩尔比为1：2的黄色络合物，此络合物在457nm处具有最大吸收波长，使用标准曲线法进行定量测定。

2.2 仪器

722分光光度计；50mm比色皿；25mL具塞比色管。

2.3 试剂

- 1) 铜标准储备溶液：准确称取1.000g金属铜(99.9%)置于150mL烧杯中，加入(1+1)硝酸20mL.加热溶解后，加入(1+1)硫酸10mL并加热置冒白烟。冷却后，加水溶解并转入1000mL容量瓶中，用水定溶至标线，此溶液1.00mL含1.00mg铜。
- 2) 铜标准使用溶液：取上述铜标准储备溶液5.00mL，于1000mL容量瓶中，用水定溶至标线，此溶液1.00mL含5.00μg铜。
- 3) 10%(m/v)盐酸羟胺溶液：将50g盐酸羟胺溶于水并稀释至500mL；
- 4) 0.2%(m/v)新亚铜灵溶液：称取0.2g新亚铜灵溶于100mL甲醇中；

- 5) 37.5% (m/v) 柠檬酸钠溶液：将150g柠檬酸钠溶于400mL水中，加入10%(m/v) 盐酸羟胺溶液5mL和新亚铜灵溶液10mL，用50mL氯仿萃取除去其中杂质铜，弃去有机层；
- 6) 乙酸-乙酸钠缓冲液：将100g三水合乙酸钠溶于适量水中，再加入6mol/L的乙酸溶液13mL，定容至500mL，混匀。此溶液的pH值约为5.7。

2.4 样品预处理

- 1) 清洁地表水可直接进行测定。
- 2) 含悬浮物和有机物较多的地表水或废水，可吸取50mL酸化的水样置150mL烧杯中，加入5mL硝酸，在电热板上加热消解并蒸发到10mL左右。稍冷再加入5mL硝酸和1mL高氯酸，继续加热消解，蒸至近干，加水40mL，加热煮沸3min，冷却。将试液转入50mL容量瓶中，用水稀释至标线(若有沉淀，应过滤除去)。

2.5 标准曲线的绘制

准确吸取5.00 μ g/mL铜标使用准液0.00，0.50，1.00，2.00，3.00，5.00mL，于25mL比色管中，加水至15.0mL，依次加入盐酸羟胺溶液1.5mL，柠檬酸钠溶液3mL，乙酸-乙酸钠缓冲液3mL，新亚铜灵溶液1.5mL，混匀，加水至标线，充分混匀，静置5min。以试剂空白为参比，用50mm比色皿于457nm处测定吸光度，每个实验点重复3次，数据见表1，以铜液浓度作为横坐标，吸光度A平均值作为纵坐标，绘制标准曲线见图2。由图可知，本方法的线性范围为0~25 μ g/25mL，回归方程为 $y=0.0314x+0.0035$ ，相关系数 $r=0.9985$ ，摩尔吸光系数 $\epsilon=1.0\times 10^4\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

表1 标准曲线测定数据

5.0 μ g/mL 铜标液 加入量(mL)		0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00
铜标液浓度 (μ g/25mL)		0.00	2.50	5.00	10.00	15.00	25.00
吸 光 度 A	1	0.000	0.118	0.174	0.296	0.463	0.817
	2	0.000	0.097	0.156	0.297	0.470	0.812
	3	0.000	0.100	0.144	0.319	0.441	0.780

平均值	0.000	0.105	0.158	0.304	0.458	0.803
-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------

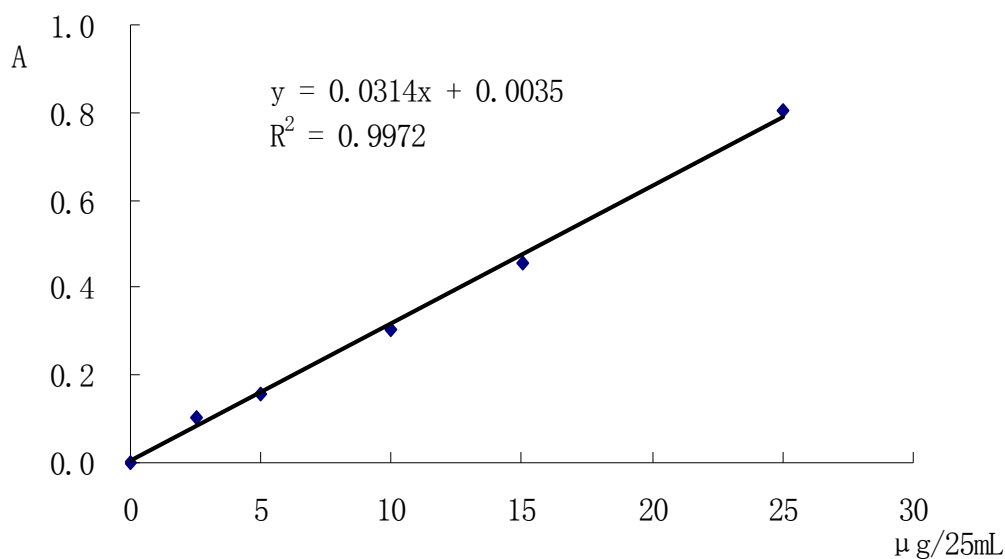


图2 标准曲线

2.6 水样测定

吸取水样15.00mL(或适量经盐酸酸化至pH为1~2，含铜0~25μg)于25mL比色管中，以下按标准曲线实验操作。

$$\text{计算公式: } c_{\text{铜}, \mu\text{g/mL}} = \frac{A - A_0 - a}{bV}$$

式中：A为样品/蒸馏水测定吸光度值；A₀为试剂空白/蒸馏水吸光度值；a为回归方程截距；b为回归方程斜率；V为样品体积（mL）。

3 结果与讨论

3.1 最大吸收波长的测定

准确吸取5.00mL铜标准液于25mL比色管中，加水至15.0mL，依次加入盐酸羟胺溶液1.5mL，柠檬酸钠溶液3mL，乙酸-乙酸钠缓冲液3mL，新亚铜灵溶液1.5mL，混匀，加水至标线，充分混匀，静置5min。以蒸馏水做参比，用50mm比色皿测定400-650nm的吸光度值，见图3，由图可知，最大吸收峰出现在457nm处。所以，以下实验均测定457nm的吸光度值。

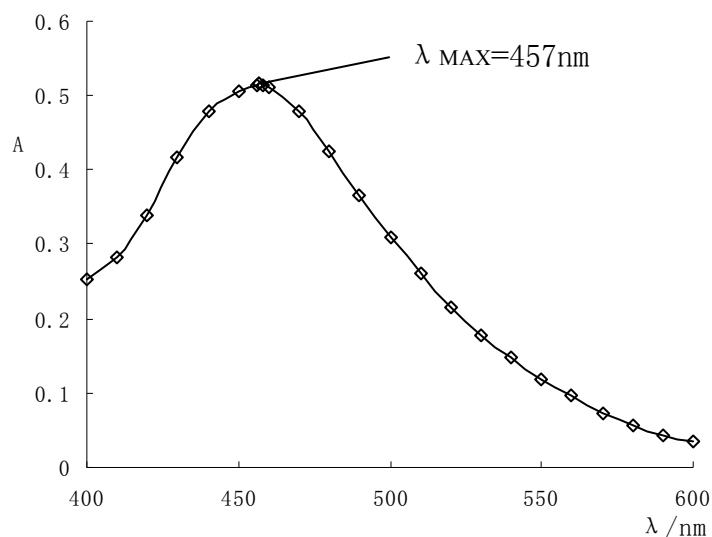


图3 亚铜-新亚铜灵络合物光谱曲线

3.2 盐酸羟胺用量对吸光度的影响

按3.1的实验步骤，其中盐酸羟胺的用量为0.25，0.50，0.75，1.00，1.25，1.50，1.75，2.00mL，其余实验条件不变，在457nm处测定络合物吸光度值。实验结果见图4。

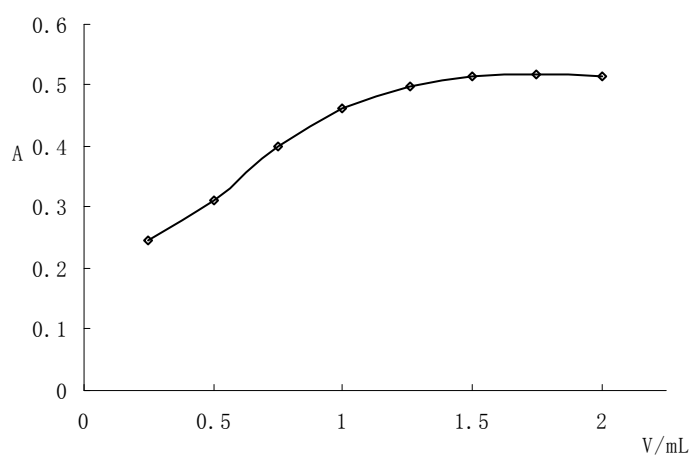


图4 盐酸羟胺用量对吸光度A的影响

当盐酸羟胺加入量大于1.5mL时，吸光度值达到最大，并基本不变。所以可以选取1.5mL作为盐酸羟胺的加入量。

3.3 缓冲溶液的pH值及用量对吸光度的影响

按3.1的实验步骤，其中缓冲溶液分别采用pH为5.1，5.4，5.7，6.0，6.3，其余实验条

件不变，在457nm处测定络合物吸光度值。见图5。

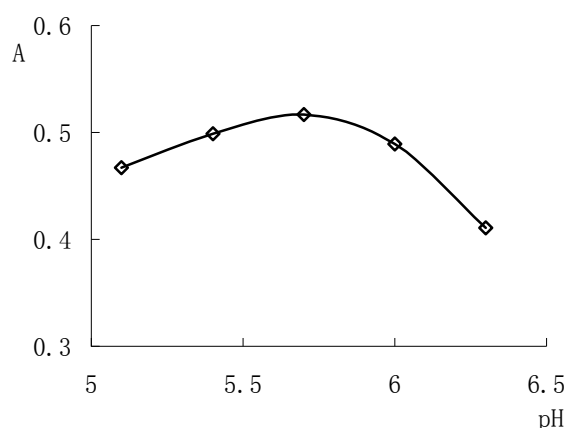


图5 缓冲溶液的pH值对吸光度的影响

当pH值为5.7时，吸光度值最大，所以选用pH为5.7的缓冲溶液。关于缓冲溶液的加入量，试验加入1-3mL，对测定明显无影响。为加大缓冲容量，本法采用加入量为3mL。

3.4 新亚铜灵用量对吸光度的影响

按3.1的实验步骤，其中新亚铜灵的用量分别为0.50，1.00，1.50，2.00，2.50mL，其余实验条件不变，在457nm处测定络合物吸光度值，见图6。

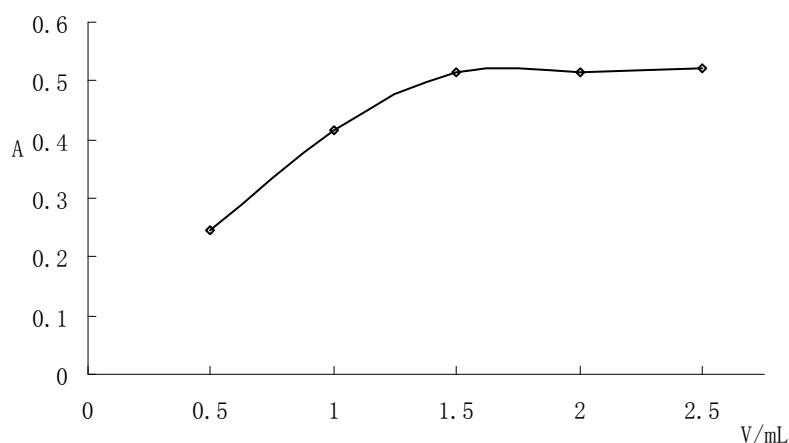


图6 新亚铜灵的用量对吸光度的影响

当新亚铜灵加入量大于1.50 mL时，吸光度值达到最大，并基本不变。所以可以选取1.5mL作为新亚铜灵的加入量。

3.5 显色时间对吸光度的影响

按3.1的实验步骤，生成黄色络合物后，在457nm处分别测定0，0.5，1，2，3，4，5，6，7，8，9，10，20，30min的吸光度A值，见图7。

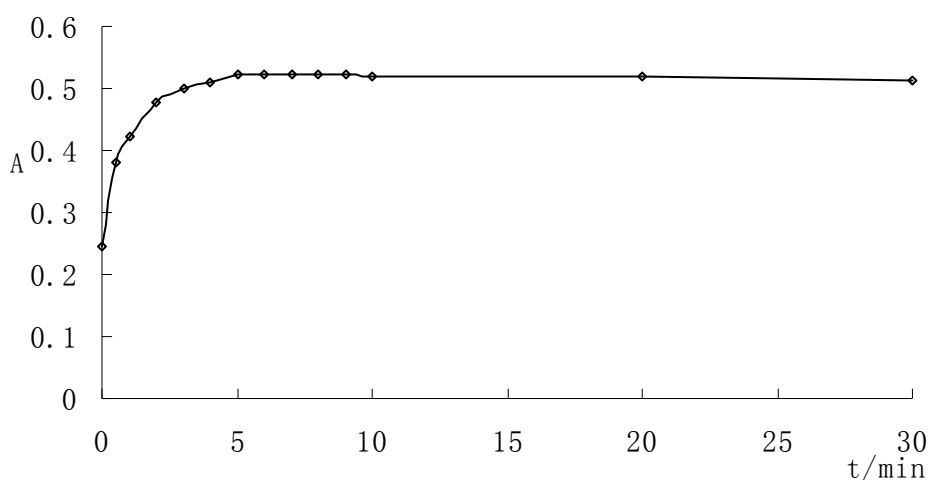


图7 显色时间对吸光度的影响

当时间大于4min时吸光度值达到最大值，并且在30min内基本保持不变。所以选取5min为最佳的显色时间。

3.6 检测限

重复测定空白值15次，求得标准偏差 S_b ，计算 $3S_b$ 得到方法检测限为0.025mg/L。

3.7 精密度与回收率

对铜水样进行6次平行测定，计算本法的精密度和并同时做加标回收率试验，结果见表2。本法相对标准差（RSD）为3.1%，和加标回收率为96.4~102.7%。

表2 精密度与回收率试验

序号	A _{样品/空白}	铜含量 ($\mu\text{g/mL}$)	RSD (%)	加入铜标 样 (μg)	回收值 (μg)	回收率 (%)
1	0.602	1.271	3.1	5.00	4.92	98.4
2	0.594	1.254		5.00	5.01	100.2
3	0.59	1.245		5.00	5.12	102.4
4	0.631	1.332		5.00	4.82	96.4
5	0.587	1.239		7.00	6.80	97.1
6	0.625	1.320		7.00	7.19	102.7

3.8 样品消解对实验结果的影响

选取两组有机物含量较高的水样，采用2.4-（2）的方法进行消解，测定；另取相同试样未经消解，直接测定，并同时做加标回收率的对照实验，结果见表3，

表3 样品消解对实验结果的影响

样品		铜含量测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	加入铜标样 (μg)	回收值 (μg)	回收率 (%)
1	未消解	0.483	5.00	3.57	71.4
	消解	0.806	5.00	4.89	97.8
2	未消解	0.221	5.00	2.38	47.6
	消解	0.550	5.00	4.92	98.4

从实验结果可知，含悬浮物和有机物较多的地表水或废水，如不经过消解，直接测定，比消解后的测定值要明显小很多，主要是由于待测铜离子与某些有机物发生络合反应或其他副反应，影响了亚铜离子的生成以及显色反应的完全度。未消解样品的加标回收率也反映出标样有很大损失，消解后样品的加标回收率，为97.8%，98.4%。

3.9 方法对比实验

以不同浓度的铜标准溶液和实际水样，分别用本法和标准法测定，结果见表4，图8。

表4 本方法与萃取法比较

样品	测定平均值 ($\mu\text{g/mL}$)	
	本方法	萃取法
标样 1	0.211	0.219
标样 2	1.504	1.513
水样 1	0.801	0.796
水样 2	0.148	0.146
水样 3	0.609	0.616
水样 4	0.557	0.549

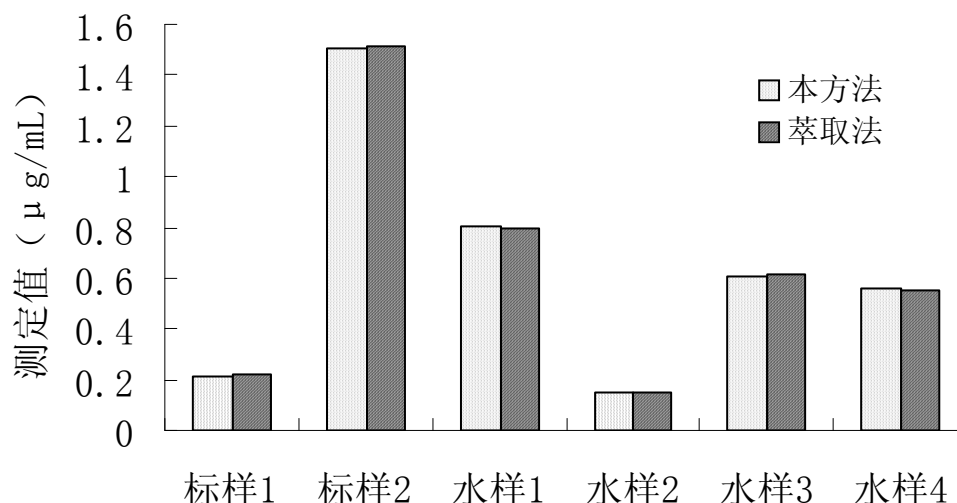


图8 本方法与萃取法比较

由表4和图8可以看出，用本法和萃取法测定样品的结果没有显著性差异。

3.10 干扰离子实验

铬、锡及其它氧化性离子，氰化物、硫化物和有机物对测定铜有干扰。加入亚硫酸还原铬酸盐可避免铬的干扰。加入盐酸羟胺溶液，可消除锡和其它氧化性离子的干扰。样品通过消解可除去氰化物、硫化物和有机物的干扰。

4 结论

新亚铜灵光度法测定水体中铜，操作简便快速，避免使用有机溶剂萃取，显色稳定，干扰离子少，精密度与准确度较好。本方法的线性范围为0~25μg/25mL，回归方程为 $y=0.0314x+0.0035$ ，相关系数 $r=0.9985$ ，摩尔吸光系数 $\epsilon=1.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，样品测定的相对标准偏差(RSD)为3.1%，回收率为96.4~102.7%，测定结果与萃取法基本一致，能够满足环境监测的需要。

参考文献

- [1] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法(上册)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 77-79.
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法, 第三版[M].北京: 中国环境科学出版社, 1989: 165-167.
- [3] GB7473-87.水质中铜的测定: 2,9二甲基-1,10-菲啰琳分光光度法。

水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

研究报告

1 前言

同上。

2 实验部分

2.1 方法原理

在氨性溶液中(pH 9-10)，铜与 DDTC 作用，生成摩尔比为 1:2 的黄棕色络合物，反应式如图 1：

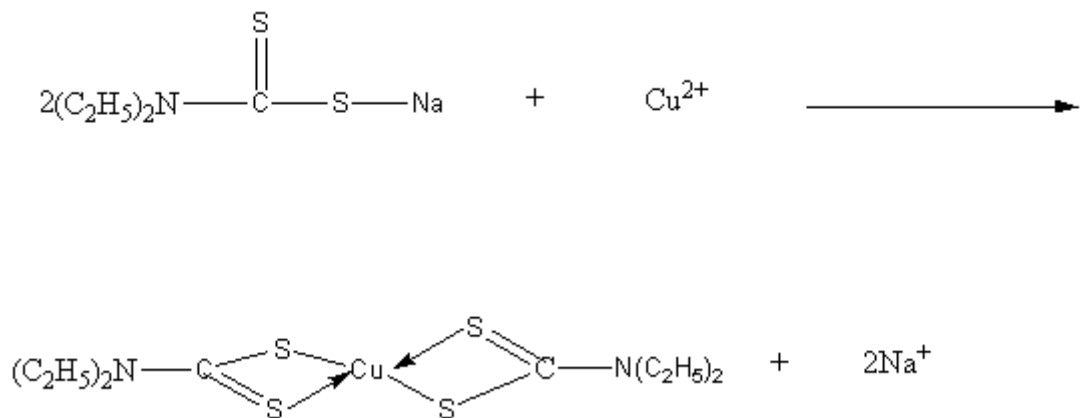


图 1 二乙氨基二硫代甲酸钠与 Cu^{2+} 反应

该络合物可被四氯化碳或三氯甲烷萃取，其最大吸收波长为 440nm。在测定条件下，有色络合物可稳定 1h，与标准系列比较定量。

2.2 仪器

722 分光光度计；20mm 比色皿；125mL 分液漏斗。

2.3 试剂

- 1) 盐酸、硝酸、高氯酸、氨水：优级纯；
- 2) 四氯化碳、三氯甲烷；
- 3) (1+1) 氨水；
- 4) 铜标准储备溶液：准确称取 1.000g 金属铜（99.9%）置于 150mL 烧杯中，加入

- (1+1) 硝酸 20mL, 加热溶解后, 加入 (1+1) 硫酸 10mL 并加热至冒白烟。冷却后, 加水溶解并转入 1000mL 容量瓶中, 用水定容至标线。此溶液 1.00mL 含 1.00mg 铜。铜标准使用液由上述标准储备溶液稀释成 5.00mg/L;
- 5) 0.2% (m/v) 乙氨基二硫代甲酸钠溶液: 称取 0.2g 试剂溶于水中并稀释至 100mL, 用棕色玻璃瓶贮存, 放在暗处可以保存两周;
- 6) 0.4 g/L 甲酚红指示液: 称取 0.02g 试剂溶于 95%乙醇 50mL 中;
- 7) EDTA-柠檬酸铵溶液: 称取 5gEDTA 和 20g 柠檬酸铵溶于水中并稀释至 100mL, 加入 4 滴甲酚红指示液, 用 (1+1) 氨水调至 pH8~8.5 (由红色变为浅紫色), 加入少量二乙氨基二硫代甲酸钠溶液, 用四氯化碳萃取提纯;
- 8) 氯化铵-氢氧化铵缓冲液 1: 称取 70g 氯化铵溶于适量水中, 再加入 570mL 氨水, 用水稀释至 1000mL。此缓冲溶液的 pH 值约为 10.0。
- 9) 氯化铵-氢氧化铵缓冲液 2: 称取 70g 氯化铵溶于适量水中, 再加入 46mL 氨水, 用水稀释至 1000mL。此缓冲溶液的 pH 值约为 9.0。

2.4 标准曲线的绘制

取 8 个 125mL 分液漏斗, 分别加入 0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、6.00mL 5 μ g/ mL 铜标准使用液, 加水至体积 50mL, 加入 10mL EDTA-柠檬酸铵溶液, 50mL 氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液, 摇匀。加入 0.2%DDTC 溶液 5mL, 摇匀, 静置 5min。加入 10mL 四氯化碳 (或三氯甲烷), 用力振荡不少于 2min (若用振荡器振荡, 应不少于 4min), 静置分层。用滤纸吸去漏斗颈部的水分, 塞入一小团脱脂棉, 弃去最初流出的有机相 1-2mL, 然后将有机相放入 10mm 干燥的比色皿中, 于 440nm 波长处, 以四氯化碳 (或三氯甲烷) 作参比, 测量吸光度。

以加入 0.00mL 铜标准使用液所得到的吸光度作为试剂空白值, 其它吸光度数据减去试剂空白值, 以铜标准使用液浓度作为横坐标, 吸光度值作为纵坐标, 绘制标准曲线, 见图 2。

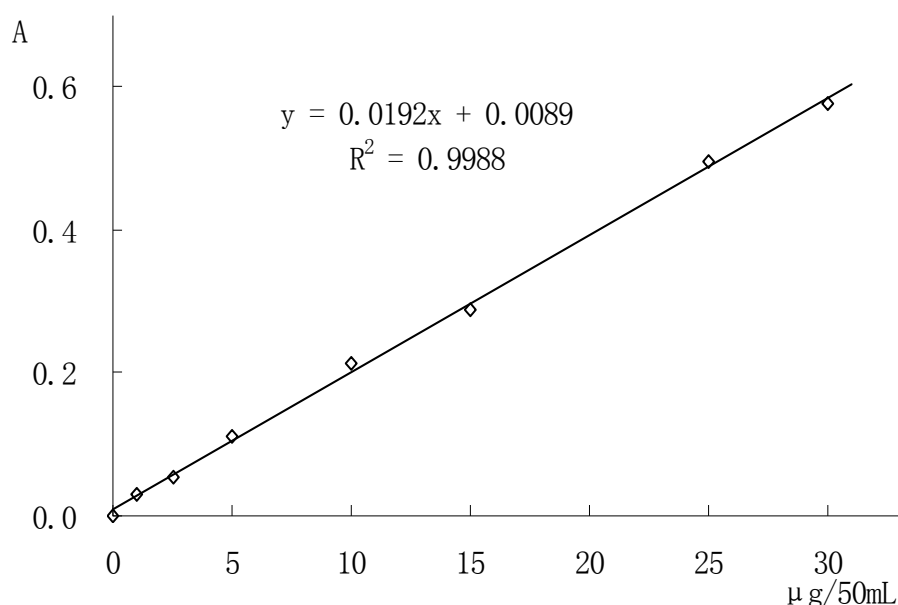


图 2 标准曲线

由图可知，本方法的线性范围为 0~30 $\mu\text{g}/50\text{mL}$ ，回归方程为 $y=0.0192x+0.0089$ ，相关系数 $r=0.9992$ ，摩尔吸光系数 $\varepsilon=6.1 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.5 样品预处理

- 1) 清洁地表水可直接进行测定。
- 2) 含悬浮物和有机物较多的地表水或废水，可吸取 50mL 酸化的水样置 150mL 烧杯中，加入 5mL 硝酸，在电热板上加热消解并蒸发到 10mL 左右。稍冷再加入 5mL 硝酸和 1mL 高氯酸，继续加热消解，蒸至近干，加水 40mL，加热煮沸 3min，冷却。将试液转入 50mL 容量瓶中，用水稀释至标线（若有沉淀，应过滤除去）。

2.6 样品测定

吸取适量水样（含铜量低于 30 μg ，体积不大于 50mL）置于 125mL 分液漏斗中，加水至 50mL。清洁水样可加入 10mL EDTA-柠檬酸铵溶液，5mL 氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液，摇匀。对消解后的试样可加入 10mL EDTA-柠檬酸铵溶液，2 滴甲酚红指示液，用（1+1）氨水调至由红色经黄色变成紫色，摇匀。

其余步骤按 2.4 操作。以试样的吸光度减去试剂空白试验的吸光度后，从标准曲线查出铜含量。

计算公式： $C_{\text{铜, mg/L}} = m/v$

式中： m —由校准曲线查得的铜量 (μg)

v —萃取用的水样体积(mL)

3 结果与讨论

3.1 最大吸收波长的测定

取 $6.00\text{mL } 5\mu\text{g/mL}$ 铜标准使用液，按 2.4 的实验步骤，测定 $400\text{-}500\text{nm}$ 的吸光度值，见图 3。

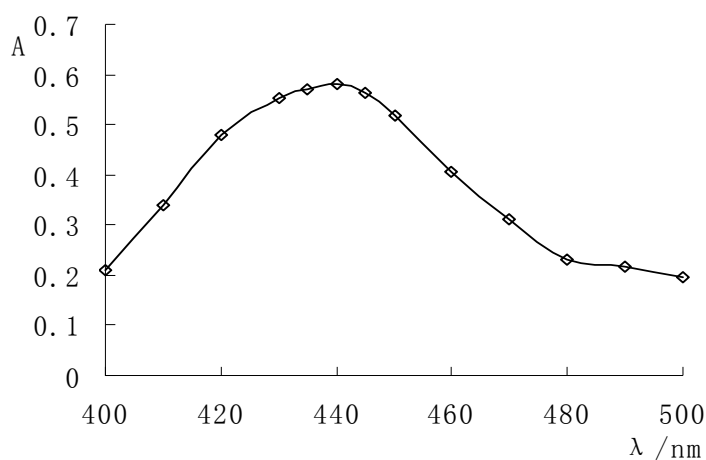


图 3 光谱曲线

由图可知，最大吸收峰出现在 440nm 处。所以，以下实验均测定 440nm 的吸光度值。

3.2 缓冲溶液 pH 值的影响

缓冲溶液的 pH 值，不同的文献有不同的介绍。标准法介绍 pH 8-10，缓冲溶液的 pH 值为 10.1,《水和废水监测分析方法指南》^[1]（下称指南）则介绍：“DDTC 法测定铜的一个重大改进是在 pH 8-9 时用 EDTA 和柠檬酸盐来消除大部分干扰,从而大大提高了方法的选择性,使 DDTC 法在各个领域中获得了广泛应用并延用至今。”我们通过实验，证明指南的介绍是正确的。即当 pH 8-9 时，在测定范围内，DDTC 与铜反应完全，当 $\text{pH} > 9$ 时，由于 EDTA 的作用，铜与 DDTC 反应不完全。又考虑到水样一般要酸化，故取缓冲液 pH 值为 9.0，使用不同浓度的铜标样，在 pH 为 9.0、10.0 的缓冲溶液中进行对比试验，结果见表 1。

表 1 不同 pH 缓冲溶液的对比试验 (n=6)

pH	铜标准溶液 (mg/L)	测定平均值 (mg/L)	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
10.0	0.1005	0.0937	5.4	92.7
	0.4982	0.4706	4.3	95.7
9.0	0.1005	0.1021	1.8	101.6
	0.4982	0.4922	1.1	98.8

当 pH 为 10.0 时, 由于 EDTA 的与铜离子的作用, 产生了较大的相对标准偏差 (实验精密度水平较差), 而且回收率值反应出体系存在较大的负误差; 当 pH 为 9.0 时, 标准偏差在 2.0% 以内和回收率在 98.8-101.6%, 都有了显著改善, 因此反应 pH 值选取为 9.0。

3.4 掩蔽剂 (EDTA-柠檬酸铵溶液)、缓冲溶液的加入量

根据标准法取样 50mL 时, 加入上述试剂分别是 50mL, 5mL, 改进法取样量同标准法, 加入上述试剂量也同标准法。

3.5 显色剂的加入量对吸光度的影响

取 6.00mL 5 μ g/mL 铜标准使用液, 按 2.4 的实验步骤, 其中 DDTc 用量分别为 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00, 其余试剂用量不变, 测定 440nm 的吸光度值, 见图 4,

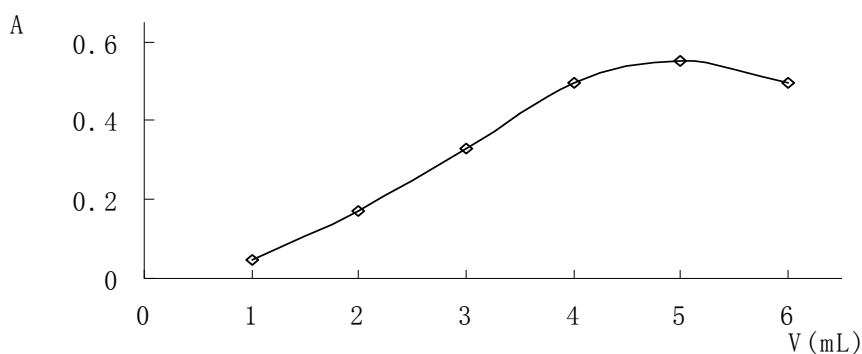


图 4 显色剂的加入量对吸光度的影响

由图可知, 显色剂的加入量为 5.00mL 时, 吸光度值最大。

3.6 显色时间对吸光度的影响 (络合物的稳定性)

取 6.00mL 5 μ g/mL 铜标准使用液，按 2.4 的实验步骤，测定 0、1、2、3、4、5、10、20、30、40、50、60 min 的吸光度值，结果见图 5

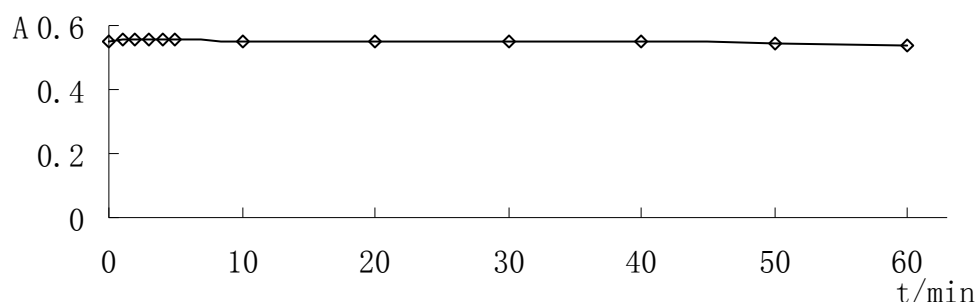


图 5 显色时间对吸光度的影响

由图可知，在计时 0min 点处，吸光度已经达到最大值，这是由于有色络合物在萃取前已基本形成，吸光度值在 1h 时间段内几乎没有变化，说明有色络合物的稳定性较好。

3.7 样品消解对实验结果的影响

选取两组有机物含量较高的水样，采用 2.5-（2）的方法进行消解，测定；另取相同试样未经消解，直接测定，并同时做加标回收率的对照实验，结果见表 2。

表 2 样品消解对实验结果的影响

	样品	铜含量测定值	加入铜标样	回收值 (μ g)	回收率 (%)
		(μ g/mL)	(μ g)		
1	未消解	0.325	5.00	2.68	53.6
	消解	0.813	5.00	4.90	98.0
2	未消解	0.274	5.00	2.15	43.0
	消解	0.571	5.00	5.07	101.4

从实验结果可知，含悬浮物和有机物较多的地表水或废水，如不经过消解，直接测定，比消解后的测定值要明显小很多，主要是由于待测铜离子与某些有机物发生络合反应或其他副反应，影响了显色反应的完全度。未消解样品的加标回收率也反映出标样有很大损失，消解后样品的加标回收率，为 98.0%, 101.4%。

3.8 方法对比实验

以不同浓度的铜标准溶液和实际水样，分别用本法和原子吸收方法（AAS）测定，结果见表3。

表3 本方法与原子吸收法测定结果比较

样品	测定平均值（ $\mu\text{g/mL}$ ）	
	本方法	原子吸收法
标样 1	0.219	0.210
标样 2	1.513	1.522
水样 1	0.796	0.788
水样 2	0.146	0.145
水样 3	0.616	0.611
水样 4	0.549	0.558

由表3可以看出，用本法和原子吸收方法（AAS）测定样品的结果没有显著性差异。

3.9 干扰离子实验

干扰及消除：在测定条件下，DDTC 也能与铁、锰、镍、钴和铋等离子生成有色络合物，干扰铜的测定，除铋外均可用 EDTA 和柠檬酸铵掩蔽消除。

3.10 实验注意事项

- 1) 为了防止铜离子吸附在采样容器壁上，采样后样品应尽快进行分析。如果需要保存，样品应立即酸化至 $\text{pH}<2$ ，通常每 100mL 样品加入（1+1）盐酸 0.5mL。
- 2) 分液漏斗的活塞不得涂抹油性润滑剂，因润滑剂溶于有机溶剂影响铜的测定。
- 3) 水样中铜的含量较高时，也可直接在水相中进行比色，并用明胶或淀粉溶液作稳定剂，不必用四氯化碳萃取，但校准曲线要按同样操作步骤进行。
- 4) 萃取和比色时，避免日光直射，以免铜-DDTC 络合物分解。

4 结论

改进法与标准法相比较，具有灵敏度较高、精密度与准确度较好等优点，解决了标准法测铜时由于 EDTA 的作用而使 DDTC 与铜反应不完全的缺点。本方法的线性范围为

0~30 $\mu\text{g}/50\text{mL}$ ，回归方程为 $y=0.0192x+0.0089$ ，相关系数 $r=0.9992$ ，摩尔吸光系数 $\varepsilon =6.1 \times 10^4\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法（上册） [M] .北京：中国环境科学出版社，1990: 74-760
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法，第四版[M].北京：中国环境科学出版社，2002: 351-v353.
- [3] GB7474-87.水质中铜的测定：二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法。